

# CHEMICAL CONVERSION COATED STEEL SHEET SUPERIOR IN CORROSION RESISTANCE

Publication number: JP2002194558

Publication date: 2002-07-10

Inventor: UEDA KOICHIRO; MORIKAWA SHIGEYASU;  
MATSUMO MASANORI; NAKANO TADASHI;  
ARIYOSHI YASUMI; TAKETSU HIROBUMI

Applicant: NISSHIN STEEL CO LTD

Classification:

- international: B32B9/00; B32B15/04; B32B15/18; C23C22/34;  
C23C22/36; C23C22/44; C23C22/53; C23C28/00;  
B32B9/00; B32B15/04; B32B15/18; C23C22/05;  
C23C28/00; (IPC1-7): C23C22/34; B32B9/00;  
B32B15/04; B32B15/18; C23C22/36; C23C22/53;  
C23C28/00

- European: C23C22/34; C23C22/36A; C23C22/36D; C23C22/36H;  
C23C22/44

Application number: JP20010183044 20010618

Priority number(s): JP20010183044 20010618; JP20000314677 20001016

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2002194558

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a chemical conversion coated steel sheet of which the corrosion resistance is remarkably improved, by making fluoride coexist with oxide or metalhydroxide in the chemical conversion coating. **SOLUTION:** This chemical conversion coated steel sheet has the chemical conversion coating, which is formed on the surface of a base material of galvanized steel sheet or zinc alloy plated steel sheet, and in which fluoride coexists with oxide or hydroxide, of valve metals such as Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, or W. Oxide or hydroxide and fluoride included in the chemical conversion coating is preferably adjusted so as to have a concentration ratio F/O (an atom ratio) of 1/100 or more. The chemical conversion coating can include soluble or hardly soluble metal phosphate or compound phosphate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

文南大5

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-194558

(P2002-194558A)

(43)公開日 平成14年7月10日(2002.7.10)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 23 C 22/34  
B 32 B 9/00  
15/04  
15/18  
C 23 C 22/36

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 23 C 22/34  
B 32 B 9/00  
15/04  
15/18  
C 23 C 22/36

4 F 100  
A 4 K 026

Z 4 K 044

審査請求 有 請求項の数 3 O.L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-183044(P2001-183044)

(22)出願日

平成13年6月18日(2001.6.18)

(31)優先権主張番号

特願2000-314677(P2000-314677)

(32)優先日

平成12年10月16日(2000.10.16)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(71)出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72)発明者 上田 耕一郎

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

(72)発明者 森川 茂保

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

(74)代理人 100092392

弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐食性に優れた化成処理鋼板

(57)【要約】

【目的】 酸化物又は金属水酸化物に加えてフッ化物を化成処理皮膜に共存させることにより、耐食性が格段に改善された化成処理鋼板を提供する。

【構成】 亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を基材とし、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W等のバルブメタルの酸化物又は水酸化物及びフッ化物が共存する化成処理皮膜が基材表面に形成されている。化成処理皮膜に含まれる酸化物又は水酸化物とフッ化物は、濃度比F/O(原子比率)が1/100以上となるよう調整するが好ましい。化成処理皮膜は、可溶性又は難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩を含むことができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を基材とし、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸化物又は水酸化物及びフッ化物が共存する化成処理皮膜が基材表面に形成されていることを特徴とする耐食性に優れた化成処理鋼板。

【請求項2】 バルブメタルがTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wから選ばれた1種又は2種以上である請求項1記載の化成処理鋼板。

【請求項3】 化成処理皮膜に含まれるO及びFの濃度比F/Oが原子比率で1/100以上である請求項1記載の化成処理鋼板。

【請求項4】 請求項1記載の化成処理皮膜が更に可溶性又は不溶性金属のリン酸塩又は複合リン酸塩を含む化成処理鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐食性に優れた皮膜が形成された化成処理鋼板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 耐食性の良好な鋼材として亜鉛めっき、亜鉛合金めっき等を施した亜鉛めっき鋼板が多用されているが、湿潤雰囲気、排ガス雰囲気、海塩粒子飛散雰囲気等に亜鉛めっき鋼板を長期間放置すると、鋼板表面に白錆が発生し外観が劣化する。白錆の発生は亜鉛めっき鋼板をクロメート処理することにより防止できるが、Crイオンを含む排液の処理に多大な負担がかかる。そこで、チタン系、ジルコニウム系、モリブデン系、リン酸塩系等の薬液を使用したCrフリーの化成処理方法が検討されている。

【0003】 たとえば、モリブデン系では、モリブデン酸のマグネシウム又はカルシウム塩を含む水溶液に亜鉛めっき鋼材を浸漬処理して防錆皮膜を形成する方法(特公昭51-2419号公報)、6価モリブデン酸化合物を部分還元し、6価モリブデン/全モリブデンの比を0.2~0.8に調整した処理液を鋼材表面に塗布する方法(特開平6-146003号公報)等がある。チタン系では、硫酸チタン水溶液及び磷酸を含む処理液を各種めっき鋼板に塗布し、加熱乾燥することにより、耐食性に優れたチタン化合物含有皮膜を形成している(特開平11-61431号公報)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 クロム系皮膜は、三価Cr及び6価Crが複合した酸化物、水酸化物からなる皮膜である。難溶性の3価Cr化合物Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等は、環境遮断機能を呈し、基材の腐食を防止する。他方、6価Cr化合物は、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>等の酸素酸アニオンとなって化成処理皮膜から溶出し、加工等で生じた鋼板露出部と還元反応し難溶性の3価Cr化合物として再析出する。3価Cr化合物の析出により化成処理皮膜が自己修復さ

2

れ、優れた防食作用が発現される。

【0005】 ところが、クロム系皮膜に代わるものとして提案されているチタン系、ジルコニウム系、リン酸塩系等の皮膜では、クロム系皮膜にみられるような優れた自己修復作用が得られていない。たとえば、チタン系皮膜は、クロム系皮膜と同様にバリア作用のある酸化物や水酸化物からなる連続皮膜として形成されるが、クロム系皮膜と異なり難溶性であることから自己修復作用を呈さない。そのため、化成処理時や成形加工等の際に生じた皮膜欠陥部を起点とする腐食の抑制には有効でない。他のCrフリー皮膜も、チタン系皮膜と同様に自己修復作用が弱く、腐食抑制効果が不充分である。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、バルブメタルの酸化物又は水酸化物及びフッ化物が共存した化成処理皮膜とすることにより、耐食性が格段に改善された化成処理鋼板を提供することを目的とする。

【0007】 本発明の化成処理鋼板は、その目的を達成するため、亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を基材とし、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸化物又は水酸化物及びフッ化物が共存する化成処理皮膜が基材表面に形成されていることを特徴とする。バルブメタルとしては、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W等がある。化成処理皮膜に含まれるO及びFの濃度比F/Oが原子比率で1/100以上となるようにフッ化物を含ませると、フッ化物起因の自己修復作用が顕著になる。

【0008】 化成処理皮膜は、更に可溶性又は難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩を含むことができる。可溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Mn等の塩がある。難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩としては、Al, Ti, Zr, Hf, Zn等の塩がある。

## 【0009】

【作用】 本発明の化成処理鋼板は、バルブメタルの酸化物又は水酸化物とフッ化物とを共存させている。バルブメタルは、酸化物が高い絶縁抵抗を示す金属を指し、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wの1種又は2種以上が使用される。バルブメタルの酸化物又は水酸化物からなる皮膜は、電子の移動に対する抵抗体として働き、雰囲気中の水分に含まれている溶存酸素による還元反応(下地鋼との酸化反応)が抑えられる。その結果、下地鋼からの金属成分の溶出(腐食)が防止される。なかでも、Ti, Zr, Hf等のIV族A元素の4価化合物は安定な化合物であり、優れた皮膜を形成することから好適な皮膜成分である。

【0010】 バルブメタルの酸化物又は水酸化物が連続皮膜として鋼板表面に形成されている場合、電子移動に対する抵抗体として有効に作用するが、実際の化成処理

50

皮膜では化成処理時や成形加工時における皮膜欠陥の発生が避けられない。皮膜欠陥部では下地鋼が露出するため、所期の腐食抑制作用が期待できない。そこで、本発明においては、バルブメタルの可溶性フッ化物を共存させることによって化成処理皮膜に自己修復作用を付与している。バルブメタルのフッ化物は、雰囲気中の水分に溶け出した後、皮膜欠陥部から露出している下地鋼の表面に難溶性酸化物又は水酸化物となって再析出し、皮膜欠陥部を埋める自己修復作用を呈する。

【0011】たとえば、めっき钢板表面に形成されたチタン系皮膜は、酸化物 [ $TiO_2$ ] や水酸化物 [ $Ti(OH)_3$ ] が複合した皮膜である。ミクロ的にみて皮膜厚みが極端に不足する部分やビンホール等の皮膜欠陥部では下地鋼が露出し、腐食の起点になりやすい。この点、従来のクロム系皮膜では可溶性の6価Crが皮膜欠陥部に難溶性3価Cr化合物として析出することにより自己修復作用が発現するが、チタン系皮膜では自己修復作用を期待できない。皮膜厚みを増加することによって皮膜欠陥部を少なくできるが、硬質で延性に乏しいチタン系皮膜は化成処理された钢板を成形加工する際に钢板の伸びに追従できず、クラック、カジリ等の欠陥が化成処理皮膜に生じやすくなる。

【0012】これに対し、 $X_nTiF_n$  ( $X$  : アルカリ金属、アルカリ土類金属又は $NH_4$ ,  $n = 1$ 又は2),  $TiF_x$  等のフッ化物を共存させると、フッ化物が化成処理皮膜から溶出し  $TiF_x^{2-} + 4H_2O \rightarrow Ti(OH)_3 + 6F^-$  等の反応によって難溶性の酸化物又は水酸化物となって皮膜欠陥部に再析出し、自己修復作用を呈する。フッ化物としては、酸化物又は水酸化物となる金属と同種又は異種の何れであってもよい。また、バルブメタルとしてMo, W又はVを選択するとき、これら6価酸素酸塩の中には可溶性を示す塩も存在し、自己修復作用を呈するものもある。そのため、化成処理皮膜に含ませるフッ化物に加わる制約が緩和される。

### 【0013】

【実施の形態】化成処理される原板としては、電気めっき法、溶融めっき法、蒸着めっき法で製造された亜鉛又は亜鉛合金めっき钢板が使用される。亜鉛合金めっきには、Zn-Al, Zn-Mg, Zn-Ni, Zn-Al-Mg等がある。また、溶融めっきした後で合金化処理を施した合金化亜鉛めっき钢板も化成処理用原板として使用できる。

【0014】化成処理は塗布型又は反応型の何れであってもよいが、反応型化成処理では処理液の安定性を維持する上からpHを若干低く調整する。以下の説明では、バルブメタルとしてTiを例に挙げているが、Ti以外のバルブメタルを使用する場合も同様である。化成処理液は、Tiソースとして可溶性のハロゲン化物や酸素酸塩を含む。Tiのフッ化物はTiソース及びFソースとしても有効であるが、 $(NH_4)F$  等の可溶性フッ化物を

Fソースとして化成処理液に別途添加する場合もある。具体的なTiソースとしては、 $K_nTiF_n$  ( $K$  : アルカリ金属又はアルカリ土類金属,  $n = 1$ 又は2),  $K_2[TiO(COO)_2]$ ,  $(NH_4)_2TiF_6$ ,  $TiCl_4$ ,  $TiOSO_4$ ,  $Ti(SO_4)_2$ ,  $Ti(OH)_3$  等がある。これらTiソースは、化成処理液を塗布した後で乾燥・焼付けするときに所定組成の酸化物又は水酸化物とフッ化物からなる化成処理皮膜が形成されるように各成分の配合比率が選定される。

- 10 【0015】Tiソースを化成処理液中にイオンとして安定的に維持する上で、キレート作用のある有機酸を添加することが好ましい。有機酸を添加する場合、金属イオンをキレート化して化成処理液を安定させることから、有機酸/金属イオンのモル比が0.02以上となる添加量に定められる。有機酸としては、酒石酸、タンニン酸、クエン酸、酢酸、マロン酸、乳酸、酢酸等が挙げられる。なかでも、酒石酸等のオキシカルボン酸やタンニン酸等の多価フェノール類は、処理液を安定化させると共に、フッ化物の自己修復作用を補完する作用も呈し、塗膜密着性の向上にも有効である。可溶性又は難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩を化成処理皮膜に含ませるため、各種金属のオルソリン酸塩やポリリン酸塩を添加してもよい。
- 20 【0016】可溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩は、化成処理皮膜から溶出して皮膜欠陥部に溶出し、下地鋼のZn, Al等と反応して不溶性リン酸塩を析出することによって、チタンフッ化物の自己修復作用を補完する。また、可溶性リン酸塩が解離する際に雰囲気が若干酸性化するため、チタンフッ化物の加水分解、ひいては難溶性チタン酸化物又は水酸化物の生成が促進される。可溶性リン酸塩又は複合リン酸塩を生成する金属にはアルカリ金属、アルカリ土類金属、Mn等があり、各種金属リン酸塩又は各種金属塩と磷酸、ポリ磷酸、リン酸塩として化成処理液に添加される。
- 30 【0017】難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩は、化成処理皮膜に分散し、皮膜欠陥を解消すると共に皮膜強度を向上させる。難溶性リン酸塩又は複合リン酸塩を形成する金属にはAl, Ti, Zr, Hf, Zn等があり、各種金属リン酸塩又は各種金属塩と磷酸、ポリ磷酸、リン酸塩として化成処理液に添加される。
- 40 【0018】亜鉛合金系めっき钢板のうちAlを含むめっき層が形成されためっき钢板では黒変色が発生しやすいが、この場合にFe, Co, Niから選ばれた1種又は2種以上の金属塩を皮膜に存在させることにより黒変色を防止できる。また、厳しい加工等によってめっき層に大きなクラックが生じたものでは、フッ化物、リン酸塩の自己修復作用だけでは不充分な場合が生じる。この場合には、Mo, Wの可溶性6価酸素酸塩を皮膜中に大量存在させることにより、6価クロムと同様の作用を発現させてめっき層のクラックを補修し、耐食性を向上さ

せる。

【0019】化成処理液には、潤滑性の向上に有効なワックスを化成処理皮膜に含ませるため、フッ素系、ポリエチレン系、スチレン系等の有機ワックスやシリカ、二硫化モリブデン、タルク等の無機質潤滑剤等を添加することもできる。低融点の有機ワックスは、皮膜乾燥時に表面にブリードし、潤滑性を発現すると考えられる。高融点有機ワックスや無機系潤滑剤は、皮膜中に分散状態で存在するが、処理皮膜の最表層では島状分布で皮膜表面に露出することによって潤滑性が発現するものと考えられる。

【0020】調製された化成処理液をロールコート法、スピンドルコート法、スプレー法等で化成処理用原板に塗布し、水洗することなく乾燥することによって、耐食性に優れた化成処理皮膜が亜鉛めっき層又は亜鉛合金めっき層の表層に形成される。化成処理液の塗布量は、十分な耐食性を確保するため $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上のバルブメタル付着量となるように調整することが好ましい。

【0021】形成された化成処理皮膜を蛍光X線、ESCA等で元素分析すると、化成処理皮膜に含まれているO及びF濃度が測定される。測定値から算出した濃度比F/O(原子比率)と耐食性との関係を調査したところ、濃度比F/O(原子比率)1/100以上で皮膜欠陥部を起点とする腐食の発生が大幅に減少した。これは、自己修復作用のあるチタンフッ化物が十分な量で化成処理皮膜中に含まれていることによるものと推察され\*

\* る。化成処理皮膜は、常温で乾燥することもできるが、連続操業を考慮すると50°C以上に保持して乾燥時間を短縮することが好ましい。ただし、200°Cを超える乾燥温度では、化成処理皮膜に含まれている有機成分が熱分解し、有機成分で付与された特性が損なわれることがある。

【0022】化成処理皮膜を形成した後、更に耐食性に優れた有機皮膜を形成することもできる。この種の皮膜として、たとえばウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンーアクリル酸共重合体等のオレフィン系樹脂、ポリスチレン等のスチレン系樹脂、ポリエステル、或いはこれらの共重合物又は変性物、アクリル系樹脂等の樹脂皮膜を膜厚0.1~5μmで化成処理皮膜の上に設けると、クロメート皮膜を凌駕する高耐食性が得られる。或いは、導電性に優れた樹脂皮膜を化成処理皮膜の上に設けることにより、潤滑性が改善され、溶接性も付与される。この種の樹脂皮膜としては、たとえば有機樹脂エマルジョンを静電霧化して塗布する方法(特公平7-115002号公報)で形成できる。

【0023】

【実施例】Tiソース及びFソースを配合し、場合によっては各種金属化合物、有機酸、リン酸塩を添加し、表1の組成をもつ化成処理液を調合した。

【0024】

表1：実施例で使用した化成処理液の浴組成

試験番号	Tiソース		Fソース		リン酸塩ソース		有機酸		他の金属塩		区分
	Ti塩	Ti濃度(g/l)	フッ化物	F濃度(g/l)	リン酸塩	P濃度(g/l)	有機酸	濃度(g/l)		濃度(g/l)	
1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	20	(Ti塩)	47.5	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	40	タンニン酸	4	—	—	本発明例
2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	12	(Ti塩)	28.5	Mn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	16.9	酒石酸	15	Mn(リン酸塩)	Mn:15	
3	K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	10	(Ti塩)	23.8	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5	クエン酸	2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	Mo:3	
4	K <sub>2</sub> [TiO(COO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	15	(NH <sub>4</sub> )F	15	MgHPO <sub>4</sub>	24	(Ti塩)	27.6	Mg(リン酸塩)	Mg:19	
5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	30	(Ti塩)	71.3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50	タンニン酸	6	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Co:1	
6	TiOSO <sub>4</sub>	50	(NH <sub>4</sub> )F	5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	20	酒石酸	10	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Al:3	
7	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	10	(Ti塩)	23.8	—	—	酒石酸	10	—	—	
8	TiOSO <sub>4</sub>	20	—	—	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5	—	—	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg:3	
9	—	—	(NH <sub>4</sub> )F	10	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20	タンニン酸	2	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg:5	比較例

【0025】化成処理用原板としては、板厚0.5mm、片面当りめっき付着量20g/m<sup>2</sup>の電気亜鉛めっき鋼板及び板厚が0.5mmで片面当りめっき付着量5

0g/m<sup>2</sup>のZn-6質量%Al-3質量%Mgの合金めっき層が形成された溶融めっき鋼板を使用した。各めっき鋼板を脱脂、酸洗することにより化成処理用原板を

用意した。表1の化成処理液を亜鉛めっき鋼板に塗布し、水洗することなく電気オーブンに装入し、板温50～200°Cで加熱乾燥した。比較材として、市販のクロメート処理液（ZM-3387：日本バーカライジング株式会社製）を亜鉛めっき鋼板に塗布し、同様に水洗せずに板\*

\* 温150°Cで加熱乾燥した。亜鉛めっき層の表面に形成された化成処理皮膜を分析したところ、表2に示す濃度で各成分が含まれていた。

【0026】

表2：生成した化成処理皮膜の組成

処理液 No.	原板の 種類	Ti付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	化成処理皮膜の元素濃度(原子%)					区分
			Ti	O	F	P	他の金属*	
1	A	42	4	70	14	12	—	本 発 明 例
	B	38	4	71	13	12	—	
2	A	31	4	68	14	9	Mn: 5	本 発 明 例
	B	34	4	69	13	9	Mn: 5	
3	A	15	7	54	33	5	Mo: 1	本 発 明 例
	B	16	7	53	34	5	Mo: 1	
4	A	44	3	78	3	8	Mg: 8	本 発 明 例
	B	42	3	78	3	8	Mg: 8	
5	A	54	5	63	19	12	Co: 1	本 発 明 例
	B	58	5	66	15	13	Co: 1	
6	A	72	9	84	1	5	Al: 1	本 発 明 例
	B	70	9	83	2	5	Al: 1	
7	A	30	10	47	43	—	—	本 発 明 例
	B	27	10	49	41	—	—	
8	A	51	18	70	—	7	Mg: 5	比較 例
	B	49	19	69	—	7	Mg: 5	
9	A	(P: 30)	—	69	11	15	Mg: 5	比較 例
	B	(P: 32)	—	67	13	15	Mg: 5	
10	クロメート処理(Cr: 10 mg/m <sup>2</sup> )							
11	クロメート処理(Cr: 50 mg/m <sup>2</sup> )							

原板の種類 A:電気亜鉛めっき鋼板 B: Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板

他の金属としては、原板に含まれている Zn, Zn-Al-Mg を含まず(ただし試薬で添加している場合は記載)

皮膜中の原板元素は、電気亜鉛めっき鋼板では Zn: 1~3 質量%, Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板では Zn: 1~3 質量%, Al 及び Mg: 0.1~0.5 質量%

【0027】化成処理された各亜鉛めっき鋼板から試験片を切り出し、平坦部及び加工部の腐食試験に供した。平坦部の腐食試験では、試験片の端面をシールし、JIS Z 2371に準拠して35°Cの5%NaCl水溶液を噴霧した。塩水噴霧を24, 72, 120時間継続した後、試験片表面に発生した白錆を観察した。試験片表面に占める白錆の面積率が5%以下を○, 5~10%を○, 10~30%を△, 30~50%を▲, 50%以上を×として平坦部の耐食性を評価した。

【0028】加工部の腐食試験では、めっき層に生じたクラックを介した下地鋼露出部と健全なめっき層との面積比率が1:5になるように試験片を180度曲げ加工

した後、同様な塩水噴霧を24, 48時間継続した。そして、加工部表面に発生した白錆の面積を測定し、加工部表面に占める白錆の面積率が5%以下を○, 5~10%を○, 10~30%を△, 30~50%を▲, 50%以上を×として加工部の耐食性を評価した。

【0029】表3の調査結果にみられるように、本発明に従って形成された試験番号1~6の化成処理皮膜は、平坦部及び加工部共に従来のクロメート皮膜を凌駕する優れた耐食性を呈することが判る。また、化成処理皮膜が形成された亜鉛めっき層は、樹脂塗膜に対しても優れた密着性を呈した。リン酸塩を含まない試験番号7であっても、試験時間が短い場合に比較的良好な耐食性が得

られた。他方、可溶性のチタンフッ化物を含まない試験番号8(比較例)では、加工部に生じた皮膜欠陥部を起點とする腐食が観察された。チタン化合物を含まない試験番号9(比較例)では、平坦部、加工部共に耐食性が低下していた。

## 【0030】

表3：各化成処理鋼板の耐食性

試験No.	処理液No.	焼付温度(℃)	平坦部の白錆発生率			加工部の白錆発生率		区分
			24時間後	72時間後	120時間後	24時間後	48時間後	
1A	1	150	○	○	○	○	○	本発明例
1B			○	○	○	○	○	
2A	2	80	○	○	○	○	○	本発明例
2B			○	○	○	○	○	
3A	3	200	○	○	○	○	○	本発明例
3B			○	○	○	○	○	
4A	4	120	○	○	○	○	○	本発明例
4B			○	○	○	○	○	
5A	5	100	○	○	○	○	○	本発明例
5B			○	○	○	○	○	
6A	6	100	○	○	○	○	○	本発明例
6B			○	○	○	○	○	
7A	7	120	○	×	×	○	▲	比較例
7B			○	▲	×	○	▲	
8A	8	150	○	○	△	▲	×	比較例
8B			○	○	○	×	×	
9A	9	100	×	×	×	×	×	比較例
9B			▲	×	×	×	×	
10A	10	150	○	△	×	○	×	比較例
10B			○	×	×	△	×	
11A	11	150	○	○	○	▲	×	比較例
11B			○	○	○	○	△	

## 【0031】

【実施例2】表4の化成処理液を使用し、実施例1と同様に電気亜鉛めっき鋼板及びZn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板を化成処理した。めっき層表面に形成さ

れた化成処理皮膜を分析したところ、表5に示す濃度で各成分が含まれていた。

## 【0032】

表4：実施例で使用した化成処理液の浴組成

試験番号	バルブメタルソース		Fソース		リン酸塩ソース		有機酸		他の金属塩	
	バルブメタル塩	バルブメタル濃度(g/l)	フッ化物	F濃度(g/l)	リン酸塩	P濃度(g/l)	有機酸	濃度(g/l)		濃度(g/l)
1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	10	(Zr塩)	12.5	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	6	酒石酸	10	-	-
2	Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	8	NH <sub>4</sub> F	15	Mn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7.9	酒石酸	5	Mn(リン酸塩)	Mn:7
3	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	20 1	(Ti塩)	2.4	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	30	酢酸	8	-	-
4	TiSO <sub>4</sub> VF <sub>4</sub>	20 10	(V塩)	15	MgHPO <sub>4</sub>	12	タンニン酸	5	Mg(リン酸塩)	Mg:8.3
5	K <sub>2</sub> NbF <sub>7</sub>	16	(Nb塩)	22.6	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	20	酢酸	15	-	-
6	K <sub>2</sub> (MoO <sub>2</sub> F) <sub>2</sub>	20	(Mo塩)	15.8	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	15	酒石酸	10	-	-
7	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2 20	(Ti塩)	4.8	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10	酒石酸	20	-	-
8	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> VO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> (MoO <sub>2</sub> F) <sub>2</sub>	5 5	(Mo塩)	3.7	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5	クエン酸	5	-	-

[0033]

表5：生成した化成処理皮膜の組成

処理液No.	原板の種類	バルブメタル付着量(mg/m <sup>2</sup> )	化成処理皮膜の元素濃度(原子%)					他の金属*
			バルブメタル	O	F	P	他	
1	A	Zr: 52	Zr: 5	65	22	8	-	Mn: 4
	B	Zr: 49	Zr: 5	64	23	8	-	
2	A	Zr: 41	Zr: 2	74	13	7	Mn: 4	Mn: 4
	B	Zr: 43	Zr: 2	76	11	7	Mn: 4	
3	A	W: 40 Ti: 7	W: 2 Ti: 0.5	80	1.5	16	-	Mg: 6
	B	W: 40 Ti: 7	W: 2 Ti: 0.5	79	1.5	15	-	
4	A	Ti: 44 V: 21	Ti: 6 V: 3	70	9	6	Mg: 6	Mg: 6
	B	Ti: 42 V: 20	Ti: 6 V: 3	69	10	6	Mg: 6	
5	A	Nb: 61	Nb: 3	64	21	12	-	Mg: 6
	B	Nb: 64	Nb: 3	66	19	12	-	
6	A	Mo: 51	Mo: 5	71	18	11	-	Mg: 6
	B	Mo: 49	Mo: 5	74	10	11	-	
7	A	Ti: 1.9 V: 31	Ti: 1 V: 10	76	5	8	-	Mg: 6
	B	Ti: 1.8 V: 30	Ti: 1 V: 10	77	4	8	-	
8	A	Mo: 21 V: 20	Mo: 3 V: 6	77	7	7	-	Mg: 6
	B	Mo: 20 V: 22	Mo: 3 V: 6	78	8	7	-	

原板の種類 A:電気亜鉛めっき鋼板 B:Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板

他の金属としては、原板に含まれている Zn, Zn-Al-Mg を含ます(ただし試薬で添加している場合は記載)

皮膜中の原板元素は、電気亜鉛めっき鋼板では Zn:1~3 質量%, Zn-6%Al-3% Mg 合金めっき鋼板では Zn:1~3 質量%, Al 及び Mg:0.1~0.5 質量%

[0034] 化成処理された亜鉛めっき鋼板から試験片 50 を切り出し、実施例1と同様に耐食試験した。表6の試

験結果にみられるように、本発明に従って化成処理された  
た亜鉛めっき鋼板は、何れも平坦部、加工部共に優れた＊  
【0035】

表6：各化成処理鋼板の耐食性

試験 No.	処理液 No.	焼付 温度 (℃)	平坦部の白錆発生率			加工部の白錆発生率		
			24時間後	72時間後	120時間後	24時間後	48時間後	
1A	1	70	○	○	○	○	○	
1B			○	○	○	○	○	
2A	2	170	○	○	○	○	○	
2B			○	○	○	○	○	
3A	3	120	○	○	○	○	○	
3B			○	○	○	○	○	
4A	4	130	○	○	○	○	○	
4B			○	○	○	○	○	
5A	5	100	○	○	○	○	○	
5B			○	○	○	○	○	
6A	6	180	○	○	○	○	○	
6B			○	○	○	○	○	
7A	7	120	○	○	○	○	○	
7B			○	○	○	○	○	
8A	8	150	○	○	○	○	○	
8B			○	○	○	○	○	

## 【0036】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の化成処理鋼板は、金属の酸化物又は水酸化物及びフッ化物が共存した化成処理皮膜で覆われているため、難溶性の金属酸化物又は水酸化物が環境遮断機能を呈し下地鋼の腐食を防止すると共に、可溶性のフッ化物が自己修復作用を呈する。そのため、成形加工等で欠陥が導入された化成処理皮膜であっても溶出したフッ化物の再析出によって＊

※自己修復されるため、皮膜欠陥部を介して下地鋼が露出することがなくなり、優れた耐食性が維持される。更に、リン酸塩又は複合リン酸塩を含ませることにより耐食性が一層向上し、従来のクロメート皮膜に匹敵する優れた耐食性を呈する。しかも、環境に悪影響を及ぼしかねないCrを含まない化成処理皮膜であることから、従来のクロメート処理鋼板に代わる材料として広範な分野で使用される。

## 【手続補正書】

【提出日】平成14年1月24日(2002.1.24)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を基材とし、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸化物又は水酸化物、及びフッ化物が共存する化成処理皮膜が基材表面に形成されており、化成処理皮膜に含

まれるO及びFの濃度比F/Oが原子比率で1/100以上であることを特徴とする耐食性に優れた化成処理鋼板。

【請求項2】 バルブメタルがTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wから選ばれた1種又は2種以上である請求項1記載の化成処理鋼板。

【請求項3】 請求項1記載の化成処理皮膜が更に可溶性又は不溶性金属のリン酸塩又は複合リン酸塩を含む化成処理鋼板。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

〔0006〕

【課題を解決するための手段】本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、バルブメタルの酸化物又は水酸化物とフッ化物が共存した化成処理皮膜とすることにより、耐食性が格段に改善された化成処理鋼板を提供することを目的とする。

〔手続補正3〕

〔補正対象書類名〕明細書

〔補正対象項目名〕0007

\* 【補正方法】変更

【補正内容】

〔0007〕本発明の化成処理鋼板は、その目的を達成するため、亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を基材とし、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸化物又は水酸化物とフッ化物が共存する化成処理皮膜が基材表面に形成されており、化成処理皮膜に含まれる○及びFの濃度比F／Oが原子比率で1／100以上であることを特徴とする。バルブメタルとしては、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W等がある。

\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 23 C 22/53  
28/00

識別記号

F I  
C 23 C 22/53  
28/00

マーク(参考)

C

(72)発明者 松野 雅典

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式  
会社技術研究所内

(72)発明者 中野 忠

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式  
会社技術研究所内

(72)発明者 有吉 康実

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式  
会社技術研究所内

(72)発明者 武津 博文

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式  
会社技術研究所内

F ターム(参考) 4F100 AA04B AA05B AA17B AA21B  
AA27B AB03A AB18A AB31A  
BA02 BA03 BA07 EH46 EH71A  
JB02 YY00B  
4K026 AA02 AA22 BA03 BB08 CA16  
CA18 CA23 CA24 CA28 CA36  
CA38 DA02 EB11  
4K044 AA02 AB02 BA10 BA12 BA17  
BA20 BA21 BB03 BB04 BC02  
CA11 CA13 CA16 CA18 CA42  
CA53 CA62

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-194558  
(43)Date of publication of application : 10.07.2002

---

(51)Int.Cl. C23C 22/34  
B32B 9/00  
B32B 15/04  
B32B 15/18  
C23C 22/36  
C23C 22/53  
C23C 28/00

---

(21)Application number : 2001-183044  
(22)Date of filing : 18.06.2001

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD  
(72)Inventor : UEDA KOICHIRO  
MORIKAWA SHIGEYASU  
MATSUMO MASANORI  
NAKANO TADASHI  
ARIYOSHI YASUMI  
TAKETSU HIROBUMI

---

(30)Priority

Priority number : 2000314677 Priority date : 16.10.2000 Priority country : JP

---

## (54) CHEMICAL CONVERSION COATED STEEL SHEET SUPERIOR IN CORROSION RESISTANCE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a chemical conversion coated steel sheet of which the corrosion resistance is remarkably improved, by making fluoride coexist with oxide or metalhydroxide in the chemical conversion coating.

**SOLUTION:** This chemical conversion coated steel sheet has the chemical conversion coating, which is formed on the surface of a base material of galvanized steel sheet or zinc alloy plated steel sheet, and in which fluoride coexists with oxide or hydroxide, of valve metals such as Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, or W. Oxide or hydroxide and fluoride included in the chemical conversion coating is preferably adjusted so as to have a concentration ratio F/O (an atom ratio) of 1/100 or more. The chemical conversion coating can include soluble or hardly soluble metal phosphate or compound phosphate.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3302684

[Date of registration] 26.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The chemical conversion steel plate excellent in the corrosion resistance which uses a galvanized steel sheet or a zinc alloy plating steel plate as a base material, and is characterized by forming in a base material front face the chemical conversion coat with which the oxide or hydroxide, and fluoride of bulb metal in which insulation resistance with expensive oxide is shown coexist.

[Claim 2] The chemical conversion steel plate according to claim 1 which is one sort as which bulb metal was chosen from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, and W, or two sorts or more.

[Claim 3] The chemical conversion steel plate according to claim 1 whose ratio-of-concentration F/O of O and F which are contained in a chemical conversion coat is 1/100 or more at the rate of an atomic ratio.

[Claim 4] The chemical conversion steel plate with which a chemical conversion coat according to claim 1 contains the phosphate or compound phosphate of fusibility or an insoluble metal further.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the chemical conversion steel plate with which the coat excellent in corrosion resistance was formed.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the galvanized steel sheet which performed a galvanization, zinc alloy plating, etc. as corrosion resistance good steel materials is used abundantly, if a galvanized steel sheet is left for a long period of time in a humid ambient atmosphere and exhaust gas ambient atmosphere, a sea salt particle scattering ambient atmosphere, etc., white rust will be generated on a steel plate front face, and an appearance will deteriorate. A great burden is placed on processing of the effluent containing Cr ion although generating of white rust can be prevented by carrying out chromate treatment of the galvanized steel sheet. Then, the chemical conversion approach of Cr free-lancer who used drug solutions, such as a titanium system, a zirconium system, a molybdenum system, and a phosphate system, is examined.

[0003] For example, by the molybdenum system, partial reduction of the approach (JP,51-2419,B) and 6 \*\* molybdc-acid compound which carry out immersion processing of the galvanization steel materials, and form a rust-proofing coat in the water solution containing the magnesium or the calcium salt of a molybdc acid is carried out, and there is the approach (JP,6-146003,A) of applying to a steel-materials front face the processing liquid which adjusted the ratio of 6 \*\* molybdenum / all molybdenum to 0.2-0.8 etc. By the titanium system, the titanium compound content coat excellent in corrosion resistance is formed by applying and carrying out stoving of the processing liquid containing a sulfuric-acid titanium water solution and phosphoric acid to various plating steel plates (JP,11-61431,A).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] a chromium system coat — trivalence — it is the coat which consists of an oxide which Cr and 6 \*\* Cr compounded, and a hydroxide. Poorly soluble trivalent Cr compound Cr2O3 grade presents an atmospheric isolation function, and prevents the corrosion of a base material. On the other hand, a 6 \*\* Cr compound serves as oxygen acid anions, such as Cr2O7-, is eluted from a chemical conversion coat, carries out a reduction reaction with the steel plate outcrop produced in processing etc., and re-deposits as a poorly soluble trivalent Cr compound. Self-repair of the chemical conversion coat is carried out by deposit of a trivalent Cr compound, and the outstanding corrosion prevention operation is discovered.

[0005] However, in coats, such as a titanium system proposed as what is replaced with a chromium system coat, a zirconium system, and a phosphate system, an outstanding self-repair operation which is seen by the chromium system coat is not acquired. For example, although formed as a continuation coat which consists of an oxide which has a barrier operation like a chromium system coat, or a hydroxide, since a titanium system coat is poorly soluble unlike a chromium system coat, it does not have \*\*\* in a self-repair operation. Therefore, it is not effective in control of the corrosion on the basis of the coat defective part produced on the

occasions, such as the time of chemical conversion, and fabrication. Other Cr free coats have a weak self-repair operation like a titanium system coat, and its corrosion depressor effect is inadequate.

[0006] [Means for Solving the Problem] this invention is thought out that such a problem should be solved and aims at offering the chemical conversion steel plate with which corrosion resistance was markedly alike with the steel plate and has been improved by considering as the chemical conversion coat with which the oxide or hydroxide, and fluoride of bulb metal coexisted.

[0007] In order that the chemical conversion steel plate of this invention may attain the purpose, it uses a galvanized steel sheet or a zinc alloy plating steel plate as a base material, and is characterized by forming in a base material front face the chemical conversion coat with which the oxide or hydroxide, and fluoride of bulb metal in which insulation resistance with expensive oxide is shown coexist. As a bulb metal, there are Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, etc. When a fluoride is included so that ratio-of-concentration F/O of O and F which are contained in a chemical conversion coat may become 1/100 or more at the rate of an atomic ratio, a self-repair operation of a fluoride reason becomes remarkable.

[0008] A chemical conversion coat can contain fusibility, poorly soluble metallic phosphate, or phosphate further. As the metallic phosphate or the compound phosphate of fusibility, there are salts, such as alkali metal, alkaline earth metal, and Mn. As poorly soluble metallic phosphate or poorly soluble compound phosphate, there are salts, such as aluminum, Ti, Zr, Hf, and Zn.

[0009] [Function] The chemical conversion steel plate of this invention is making the oxide or hydroxide, and fluoride of bulb metal live together. Bulb metal points out the metal which an oxide shows high insulation resistance, and one sort of Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, and W or two sorts or more are used. The coat which consists of the oxide or hydroxide of bulb metal works as a resistor to migration of an electron, and the reduction reaction (oxidation reaction with substrate steel) by the dissolved oxygen contained in the moisture in an ambient atmosphere is suppressed. Consequently, the elution (corrosion) of the metal component from substrate steel is prevented. Especially the tetravalent compound of IV group A elements, such as Ti, Zr, and Hf, is a stable compound, and it is a suitable coat component from forming the outstanding coat.

[0010] Although it acts effectively as a resistor to an electronic transition when the oxide or hydroxide of bulb metal is formed in the steel plate front face as a continuation coat, in an actual chemical conversion coat, generating of the coat defect at the time of chemical conversion and fabrication is not avoided. In a coat defective part, since substrate steel is exposed, expected corrosion depressant action is not expectable. Then, in this invention, the self-repair operation is given to the chemical conversion coat by making the fusibility fluoride of bulb metal live together. After the fluoride of bulb metal begins to melt into the moisture in an ambient atmosphere, on the front face of the substrate steel exposed from the coat defective part, it turns into a poorly soluble oxide or a hydroxide, re-deposits, and presents the self-repair operation which buries a coat defective part.

[0011] For example, the titanium system coat formed in the plating steel plate front face is a coat which the oxide [TiO2] and the hydroxide [Ti(OH)4] compounded. In coat defective parts which see in micro and run short of coat thickness extremely, such as a part and a pinhole, substrate steel is exposed and the origin of corrosion is easy to come. Although a self-repair operation is discovered in this point and the conventional chromium system coat when 6 \*\* Cr of fusibility deposits as a poorly soluble trivalent Cr compound in a coat defective part, a self-repair operation is not expectable in a titanium system coat. Although a coat defective part can be lessened by increasing coat thickness, in case a titanium system coat lacking in ductility hard carries out fabrication of the steel plate by which chemical conversion was carried out, it cannot follow the elongation of a steel plate, but defects, such as a crack and galling, become easy to produce it in a chemical conversion coat.

[0012] On the other hand, if the fluoride of XnTiF6 (X: alkali metal, alkaline earth metal or NH<sub>4</sub>] n = 1, or 2) and TiF4 grade is made to live together, it is eluted from a chemical conversion

coat, and by reactions, such as  $TiF_6^{2-} + 4H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 6F^-$ , a fluoride will turn into a poorly soluble oxide or a hydroxide, will re-deposit in a coat defective part, and will present a self-repair operation. As a fluoride, you may be the metal used as an oxide or a hydroxide, congener, or any of a different kind. Moreover, when choosing Mo, W, or V as a bulb metal, the salt which shows fusibility also exists in these 6 \*\*\*\*\*\*, and there are some which present a self-repair operation. Therefore, the constraint which joins the fluoride included in a chemical conversion coat is eased.

[0013] [Embodiment of the Invention] As a negative by which chemical conversion is carried out, the zinc or the zinc alloy plating steel plate manufactured by electroplating, the hot-dipping method, and the vacuum evaporation galvanizing method is used. There are Zn-aluminum, Zn-Mg, Zn-nickel, Zn-aluminum-Mg, etc. in zinc alloy plating. Moreover, after carrying out hot dipping, the allowing galvanized steel sheet which performed alloying processing can also be used as a negative for chemical conversion.

[0014] Although chemical conversion may be any of a spreading mold or a reaction type, in reaction type chemical conversion, pH is low adjusted a little from 1 when maintaining the stability of processing liquid]. Although Ti is taken for the example as a bulb metal in the following explanation, it is also the same as when using bulb metal other than Ti. Chemical conversion liquid contains the halogenide and oxygen acid salt of fusibility as the Ti source. Although the fluoride of Ti is effective also as Ti source and the F source, it may be separately added in chemical conversion liquid by using fusibility fluorides, such as F(NH<sub>4</sub>), as F source. As the concrete Ti source, there are K<sub>n</sub>TiF<sub>6</sub> (K: alkali metal or alkaline earth metal, n: 1, or 2), K<sub>2</sub>[Ti(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]2(NH<sub>4</sub>), TiF<sub>6</sub>, TiCl<sub>4</sub>, TiOSO<sub>4</sub> and Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, and Ti(OH)<sub>4</sub> grade. When drying and burning these Ti source after it applies chemical conversion liquid, the rate of a compounding ratio of each component is selected so that the chemical conversion coat which consists of the oxide or hydroxide, and fluoride of a predetermined presentation may be formed.

[0015] It is desirable to add an organic acid with a chelate effect, when maintaining Ti source stably as ion in chemical conversion liquid. Since a metal ion is chelated and chemical conversion liquid is stabilized when adding an organic acid, the mole ratio of an organic acid/metal ion is set to the addition which becomes 0.02 or more. As an organic acid, a tartaric acid, a tannic acid, a citric acid, oxalic acid, a malonic acid, a lactic acid, an acetic acid, etc. are mentioned. Especially, they also present the operation which complements a self-repair operation of a fluoride, and are effective also in improvement in paint film adhesion while polyhydric phenols, such as hydroxy acid, such as a tartaric acid, and a tannic acid, stabilize processing liquid. In order to include fusibility, poorly soluble metallic phosphate, or compound phosphate in a chemical conversion coat, orthophosphate and the polyphosphate of various metals may be added.

[0016] The metallic phosphate or the compound phosphate of fusibility is eluted from a chemical conversion coat, is eluted in a coat defective part, and complements a self-repair operation of a titanium fluoride by reacting with Zn of substrate steel, aluminum, etc. and depositing insoluble phosphate. Moreover, in case fusibility phosphate dissociates, in order that an ambient atmosphere may acidify a little, generation of hydrolysis of a titanium fluoride as a result a poorly soluble titanic acid ghost, or a hydroxide is promoted. There are alkali metal, alkaline earth metal, Mn, etc. in the metal which generates fusibility phosphate or compound phosphate, and it is added by chemical conversion liquid as various metallic phosphate or various metal salts, and phosphoric acid, polyphosphoric acid and phosphate.

[0017] It distributes to a chemical conversion coat, and poorly soluble metallic phosphate or poorly soluble compound phosphate raises a film strength while canceling a coat defect. There are aluminum, Ti, Zr, Hf, Zn, etc. in the metal which forms poorly soluble phosphate or compound phosphate, and it is added by chemical conversion liquid as various metallic phosphate or metal salts, and phosphoric acid, polyphosphoric acid and phosphate.

[0018] Although it is easy to generate a black discoloration color in the plating steel plate in which the plating layer which contains aluminum among zinc alloy system plating steel plates was formed, a black discoloration color can be prevented by making one sort or two sorts or more of metal salts chosen from Fe, Co, and nickel in this case exist in a coat. Moreover, the case where

what the big crack produced in the plating layer is inadequate only in a self-repair operation of a fluoride and phosphate arises by severe processing etc. In this case, by recognizing abundant existence of the fusibility 6 \*\*\*\*\* of Mo and W into a coat, the same operation as hexavalent chromium is made to discover, the crack of a plating layer is repaired, and corrosion resistance is raised.

[0019] In chemical conversion liquid, since a wax effective in lubricative improvement is included in a chemical conversion coat, minerals lubricant, such as organic waxes, such as a fluorine system, a polyethylene system, and a styrene system, a silica and molybdenum disulfide, and talc, etc. can also be added. Bleeding of the organic wax of a low-melt point point is carried out to a front face at the time of coat desiccation, and it is thought that lubricity is discovered. Although a high-melting organic wax and inorganic system lubricant exist in the state of distribution in a coat, they are considered that lubricity is discovered by exposing to a coat front face by island-shape distribution in the outermost layer of a processing coat.

[0020] The chemical conversion coat excellent in corrosion resistance is formed in the surface of a galvanization layer or a zinc alloy plating layer by drying without applying the prepared chemical conversion liquid to the negative for chemical conversion, and rinsing it with the roll coat method, a spin coat method, a spray method, etc. As for the coverage of chemical conversion liquid, it is desirable to adjust so that it may become two or more 1 mg/m<sup>2</sup> bulb metal coating weight in order to secure sufficient corrosion resistance.

[0021] If elemental analysis of the formed chemical conversion coat is carried out by fluorescence X rays, ESCA, etc., O and F concentration which are contained in the chemical conversion coat will be measured. When the relation between ratio-of-concentration F/O (rate of an atomic ratio) computed from measured value and corrosion resistance was investigated, generating of the corrosion on the basis of a coat defective part decreased sharply by 1/100 or more ratio-of-concentration F/O (rate of an atomic ratio). This is imagined to be what is depended on the titanium fluoride with a self-repair operation being contained in a chemical conversion coat in sufficient amount. Although it can also dry in ordinary temperature, when continuation operation is taken into consideration, as for a chemical conversion coat, it is desirable to hold at 50 degrees C or more, and to shorten the drying time. However, in the drying temperature exceeding 200 degrees C, the organic component contained in the chemical conversion coat pyrolyzes, and the property given by the organic component may be spoiled.

[0022] After forming a chemical conversion coat, the organic coat which was further excellent in corrosion resistance can also be formed. As this kind of a coat, if resin coats, such as styrene resin, such as olefin system resin, such as for example, urethane system resin, an epoxy resin, polyethylene, polypropylene, and an ethylene-acrylic-acid copolymer, and polystyrene, polyester, these copolymerization objects or a denaturation object, and acrylic resin, are prepared on a chemical conversion coat by 0.1~5 micrometers of thickness, the high corrosion resistance which exceeds a chromate film will be acquired. Or by preparing the resin coat excellent in conductivity on a chemical conversion coat, lubricity is improved and weldability is also given. It can form by the approach (JP,7-115002,B) of carrying out electrostatic atomization and applying an organic resin emulsion as this kind of a resin coat, for example.

[0023]

[Example] Ti source and F source were blended various metallic compounds, an organic acid,

and phosphate were added depending on the case, and chemical conversion liquid with the

presentation of Table 1 was prepared.

[0024]



processing section exceed the conventional chromate film so that the results of an investigation of Table 3 may see. Moreover, the galvanization layer in which the chemical conversion coat was formed presented the adhesion which was excellent also to the resin paint film. Even if it was the test number 7 which does not contain phosphate, when test time was short, comparatively good corrosion resistance was acquired. On the other hand, in the test number 8 (example of a comparison) which does not contain the titanium fluoride of fusibility, the corrosion on the basis of the coat defective part produced in the processing section was observed. Corrosion resistance was falling [ a flat part and the processing section ] in the test number 9 (example of a comparison) which does not contain a titanium compound.

[0032] 表 3 : 各化成處理皮膜の耐食性

試験 No. No.	処理液 温度 (℃)	平組部の白鋼発生率		加工部の白鋼発生率		試験 No.
		24時間後	72時間後	24時間後	48時間後	
1A	1	○	○	○	○	
1B	160	○	○	○	○	
2A	2	○	○	○	○	
2B	80	○	○	○	○	
3A	3	○	○	○	○	
3B	200	○	○	○	○	
4A	4	○	○	○	○	
4B	120	○	○	○	○	
5A	5	○	○	○	○	
5B	100	○	○	○	○	
6A	6	○	○	○	○	
6B	100	○	○	○	○	
7A	7	○	×	○	▲	
7B	120	○	▲	○	▲	
8A	8	○	○	△	×	
8B	160	○	○	○	×	
9A	9	100	×	×	×	
9B	10	▲	×	×	×	
10A	10	160	○	△	×	
10B	11	160	○	○	△	
11A	11	160	○	○	▲	
11B	11	160	○	○	△	

表 4 : 実験例で使用した化成處理液の組成

試験 番 号	バルブメータルソース バルブメタル量 濃度(%)	リソース バルブメタル量(%)	リン酸ソース バルブメタル量(%)	P濃度 (%)	有機酸 濃度(%)	過塩 (%)	他の金属 濃度 (%)
1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZF <sub>6</sub>	10	(Cr-Ni)	12.5	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	8	清石鹼
2	Z(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	8	NH <sub>4</sub> F	15	Mn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	7.9	清石鹼
3	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	20	(Ti-Ni)	2.4	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	30	磷酸
4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TF <sub>6</sub>	1	(V-Ni)	15	MgHPO <sub>4</sub>	13	チタン酸
5	TiSO <sub>4</sub>	20	(V-Ni)	15	MgHPO <sub>4</sub>	6	Mg(チタン酸)
6	K <sub>2</sub> MoF <sub>7</sub>	16	(Nb-Ni)	22.6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20	チタン酸
6	K <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	20	(Mo-Ni)	18.8	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	15	清石鹼
7	H <sub>3</sub> TF <sub>6</sub>	2	(V-Ni)	4.8	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10	清石鹼
8	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	5	(Mo-Ni)	3.7	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	6	チエン酸

[0033]

表 5 : 生成した化成處理皮膜の組成

試験 No.	処理液 No.	処理液 濃度 (mg/m <sup>3</sup> )	バルブメタル 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	化成處理皮膜の元素濃度(原子%)				他の金属 濃度 (%)
				O	F	P	その他	
1	A	Zr: 52	Zr: 5	65	22	8	-	
	B	Zr: 49	Zr: 6	64	23	8	-	
2	A	Zr: 41	Zr: 2	74	13	7	Mn: 4	
	B	Zr: 43	Zr: 2	76	11	7	Mn: 4	
	A	W: 40	W: 2	80	1.6	16	-	
	B	W: 40	W: 7	79	1.6	15	-	
	A	Ti: 44	Ti: 6	70	9	6	Mg: 6	
	B	V: 21	V: 3	70	9	6	Mg: 6	
	A	Ti: 48	Ti: 6	69	10	6	Mg: 6	
	B	V: 20	V: 3	69	10	6	Mg: 6	
6	A	Nb: 61	Nb: 3	64	21	12	-	
	B	Nb: 64	Nb: 3	66	19	12	-	
	A	Mo: 51	Mo: 6	71	13	11	-	
	B	Mo: 49	Mo: 5	74	10	11	-	
7	A	Ti: 19 V: 31	Ti: 1 V: 10	76	6	6	-	
	B	Ti: 18 V: 30	Ti: 1 V: 10	77	4	8	-	
8	A	Mo: 21 V: 30	Mo: 3 V: 6	77	7	7	-	
	B	Mo: 20 V: 22	Mo: 8 V: 6	78	6	7	-	

■: 原始の濃度 A: 増加量始めつき濃度 B: Zn-6%Al-3%Mg 合成めつき板

他の金属としては、原板に含まれている Zn, Mn, Al-Mg を含まず(ただし試薬で添加している場合は記載)

皮膜中の重金属元素は、電気重ねめつき板では Zn: 1~3 質量%, Al & Mg: 0.1~0.6 質量%  
Mg 合成めつき板では Zn: 1~3 質量%, Al & Mg: 0.1~0.6 質量%

[0034]

[Example 2] The chemical conversion liquid of Table 4 was used and chemical conversion of an electrolytic zinc-coated carbon steel sheet and the Zn-6%aluminum-3%Mg alloy-plating steel plate was carried out like the example 1. When the chemical conversion coat formed in the plating layer front face was analyzed, each component was contained by the concentration shown in Table 5.

[0032]

[0034] The piece of a galvanized steel sheet blank test by which chemical conversion was carried out was started, and the corrosion test was carried out like the example 1. Each galvanized steel sheet by which chemical conversion was carried out according to this invention presented the corrosion resistance excellent in a flat part and the processing section so that the test result of Table 6 might see.

表 6 : 各化成処理鋼板の耐食性

試験 No. No.	処理液 温度 (℃)	施付	平坦部の白錆発生率		加工部の白錆発生率*
			94時間後	72時間後	
1A	1	70	○	○	○
1B			○	○	○
2A	2	170	○	○	○
2B			○	○	○
3A	3	120	○	○	○
3B			○	○	○
4A	4	130	○	○	○
4B			○	○	○
5A	5	100	○	○	○
5B			○	○	○
6A	6	180	○	○	○
6B			○	○	○
7A	7	120	○	○	○
7B			○	○	○
8A	8	160	○	○	○
8B			○	○	○

[0036] [Effect of the Invention] As explained above, since the chemical conversion steel plate of this invention is covered by the chemical conversion coat with which an oxide or a metalated hydroxide, and a metalated fluoride coexisted, while a poorly soluble metallic oxide or a poorly soluble hydroxide presents an atmospheric isolation function and prevents the corrosion of substrate steel, the fluoride of fusibility presents a self repair operation. Therefore, since self-repair is carried out by re-deposit of the fluoride eluted even if it was the chemical conversion coat into which the defect was introduced by fabrication etc., it is lost that substrate steel is exposed through a coat defective part, and the outstanding corrosion resistance is maintained. Furthermore, by including phosphate or compound phosphate, corrosion resistance improves further and the outstanding corrosion resistance which is equal to the conventional chromate film is presented. And it is used in a field extensive as an ingredient which replaces the conventional chromate treatment steel plate from it being the chemical conversion coat which does not contain Cr which may have a bad influence on an environment.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## WRITTEN AMENDMENT

----- [a procedure revision]

[Filing Date] January 24, Heisei 14 (2002. 1.24)

[Procedure Amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] The chemical conversion steel plate excellent in the corrosion resistance which uses a galvanized steel sheet or a zinc alloy plating steel plate as a base material, and is characterized by ratio-of-concentration F/O of O and F which the chemical conversion coat with which the oxide of bulb metal in which insulation resistance with expensive oxide is shown or a hydroxide, and a fluoride coexist is formed in the base material front face, and are contained in a chemical conversion coat being 1/100 or more at the rate of an atomic ratio.

[Claim 2] The chemical conversion steel plate according to claim 1 which is one sort as which bulb metal was chosen from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, and W, or two sorts or more.

[Claim 3] The chemical conversion steel plate with which a chemical conversion coat according to claim 1 contains the phosphate or compound phosphate of fusibility or an insoluble metal further.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0006

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Means for Solving the Problem] this invention is thought out that such a problem should be solved and aims at offering the chemical conversion steel plate with which corrosion resistance

was markedly alike with the steel plate and has been improved by considering as the chemical conversion coat with which the oxide or hydroxide, and fluoride of bulb metal coexisted.  
[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0007

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0007] In order that the chemical conversion steel plate of this invention may attain the purpose, a galvanized steel sheet or a zinc alloy plating steel plate is used as a base material, the chemical conversion coat with which the oxide or hydroxide, and fluoride of the bulb metal which shows insulation resistance with expensive oxide coexist is formed in the base material front face, and ratio-of-concentration F/O of O and F which are contained in a chemical conversion coat is characterized by being 1/100 or more at the rate of an atomic ratio. As a bulb metal,

there are Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, etc.

[Translation done.]